

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-318

⑪ Int. Cl.⁴C 08 G 69/32
69/42

識別記号

N S T
N S N

庁内整理番号

A-7142-4J
B-7142-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)1月5日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 芳香族ポリアミドおよびその製造方法

⑮ 特 願 昭61-142871

⑯ 出 願 昭61(1986)6月20日

⑰ 発 明 者 今 井 淑 夫 東京都大田区中馬込1-9-2-303

⑱ 発 明 者 柿 本 雅 明 神奈川県横浜市中区池袋61-9-3-504

⑲ 発 明 者 丸 山 裕 神奈川県川崎市中原区下小田中464

⑳ 出 願 人 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地

㉑ 代 理 人 弁理士 坂本 栄一

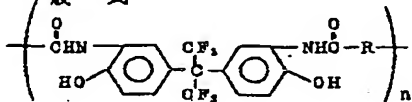
明 細 書

1. 発明の名称

芳香族ポリアミドおよびその製造方法

2. 特許請求の範囲

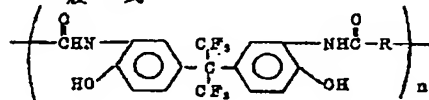
(1) 一般式



(式中、Rは2価の芳香族基、nは1~200の整数を示す)

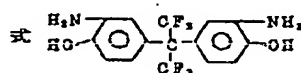
で表わされる芳香族ポリアミド。

(2) 一般式



(式中、Rは2価の芳香族基、nは1~200の整数を示す)

で表わされる芳香族ポリアミドを製造するに当り、



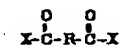
で示される2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンと、

一般式



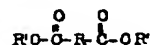
(式中、Rは2価の芳香族基を示す。)で表わされるジカルボン酸または、

一般式



(式中、Rは2価の芳香族基、Xはハロゲンを示す。)で表わされるジカルボン酸ジハライド、もしくは、

一般式



(式中、Rは2価の芳香族基、Rはアルキル基又はフェニル基を示す。)で表わされるジカルボン酸ジエステルのいずれかとを反応さ

せることを特徴とする芳香族ポリアミドの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、新規な芳香族ポリアミドおよびその製造方法に関する。

本発明のポリアミドは耐熱性に優れた樹脂であり、またポリベンズオキサゾール樹脂の原料として有用なものである。

〔従来の技術〕

従来より芳香族ポリベンズオキサゾールが、引張り強度、曲げ強度、衝撃強さなどの機械的性質、熱変形温度や熱分解などの熱的性質、耐マーク、誘電損失などの電気的性質、耐炎性、寸法安定性などにおいて、優れた性質を有することが知られている。

しかしながら、これらのポリベンズオキサゾールは、成形性が悪いという欠点を持っており、そのため、予め可溶性のポリアミドにて成形し、

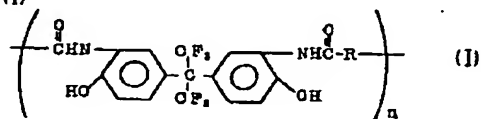
ミドのように、強い鉱酸にしか溶解しない場合は、溶媒の腐食性が強いと装置が極めて高価となり、又、技術的にも難しいことが知られている。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、上記、公知の芳香族ポリアミドの欠点を克服し、しかもその優れた性質を維持するような新しいポリマーの開発に努力した結果、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンを成分に持つ芳香族ポリアミドが、各種の有機溶媒に可溶であることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、

一般式(I)



(式中、Rは2個の芳香族基、nは1~200の整数を示す)で表わされる芳香族ポリアミドであり、次の製造法によつて得られる。

しかるのちにポリベンズオキサゾールとする方法が提案されている(特公昭42-19272号)。

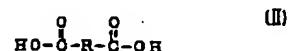
しかし、この種のポリアミドにおいては、可溶溶媒の種類が限定され、工業的なものではない。

一般にプラスチックにおいては、成型性に関する評価が極めて重要な位置を占めており、たとえそのものが本質的に優れた性質を持っていたとしても、成型性が悪いと、製品を経済的に製造することができないばかりでなく、その特性を十分に発揮することができない。

成型性は軟化温度(又は熔融温度)と、溶解性の二つの性質に係る問題である。すなわち、軟化温度や熔融温度が高いと、射出成型法によつて製品を作る際に高い金型温度が必要となり、コストが高くなる。又、高温での射出成型はポリマーの熱分解を促し、製品の品質を悪くする。溶液から紡糸やフィルム成型を行なう際には、取扱いが容易で安価な溶媒にポリマーが易溶でなければならぬ。一部の公知の芳香族ポリア

ミドは、その製造法は2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンと、

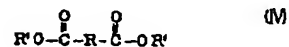
一般式(II)



(式中、Rは2個の芳香族基を示す)で表わされるジカルボン酸または一般式(III)で表わされるジカルボン酸ジヘライド、



(式中、Rは2個の芳香族基、Xはハロゲンを示す)もしくは、一般式(IV)で表わされるジカルボン酸ジエステル



(式中、Rは2個の芳香族基、R'はアルキル基又はフェニル基を示す)のいずれかとを反応さ

せることを特徴とする製造法である。

本発明において、一般式(Ⅲ)で表わされるジカルボン酸、一般式(Ⅳ)で表わされるジカルボン酸ジハライド、一般式(Ⅴ)で表わされるジカルボン酸ジエステルとしては、相当する公知の化合物総てが使用できるが、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、ビフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-4,4'-ジカルボン酸、ベンゾスルホン-4,4'-ジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸、4,4'-イソプロピリデンジフェニル-1,1'-ジカルボン酸、4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフェニル-1,1'-ジカルボン酸、イソフタル酸ジクロリド、テレフタル酸ジクロリド、4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジクロリド、ビフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸ジクロリド、ベンゾフェノン-4,4'-ジカルボン酸ジクロリド、ベンゾスルホン-4,4'-ジカルボン酸ジクロリド、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジクロリド、ジフェニルメタン-

4,4'-ジカルボン酸ジクロリド、4,4'-イソプロピリデンジフェニル-1,1'-ジカルボン酸ジクロリド、4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフェニル-1,1'-ジカルボン酸ジクロリド、イソフタル酸ジフェニル、テレフタル酸ジフェニル、4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジフェニル、ビフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸ジフェニル、ベンゾフェノン-4,4'-ジカルボン酸ジフェニル、ベンゾスルホン-4,4'-ジカルボン酸ジフェニル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジフェニル、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸ジフェニル、4,4'-イソプロピリデンジフェニル-1,1'-ジカルボン酸ジフェニル、4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフェニル-1,1'-ジカルボン酸ジフェニルなどが有効である。なお、これらの芳香族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸ジハライド、芳香族ジカルボン酸ジエステルは、単独で用いることも、また二種類以上を混合して用いることも可能である。この場合には対応する共重合体が得

られるものである。

本発明の製造法において2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンと、一般式(Ⅲ)で表わされる芳香族ジカルボン酸との反応では、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどの有機溶媒中で室温ないし溶媒の沸点の範囲で、また一般式(Ⅳ)で表わされる芳香族ジカルボン酸ジハライドとの反応は、同様の溶媒中で-10~50℃の範囲で反応させる。また、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンと一般式(Ⅴ)で表わされる芳香族ジカルボン酸ジエステルとの反応は50~300℃の範囲が好ましい。

以下、実施例によつて本発明をより詳しく説明するが、これに限定されるものではない。

(実施例-1)

窒素ガス導入口を備えた容量50mLの三つ口フラスコに、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒド

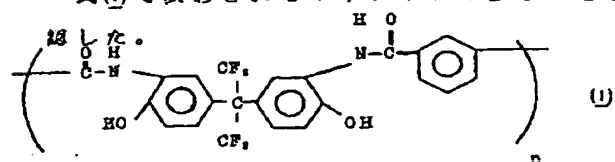
ロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン0.915gを採り、ジメチルアセトアミド5mLに溶解する。この溶液をドライアイス-アセトン浴で凍結し、そこにイソフタル酸クロリド0.508gを添加する。次に氷浴浴に切替え、ゆつくり攪拌すると、溶液が徐々に融けてくる。そのまま窒素ガス雰囲気中で5時間攪拌を続け、ポリアミドを得た。

生成物の赤外線吸収分析により1650 cm^{-1} 、1600 cm^{-1}

のアミドの吸収を確認した。又、元素分析の結果は次のとおりであり、

理論値(%)			実測値(%)		
C	H	N	O	H	N
55.66	2.84	5.64	55.46	2.61	5.78

式(Ⅰ)で表わされるポリアミドであることを確



生成物の固有粘度は硫酸中、30℃で $\eta_{inh}=$

〔 発 明 の 効 果 〕

本発明は一般式(I)で表わされる新規な芳香族ポリアミドおよびこの有利な製造方法を提供する。従来この種の芳香族ポリアミドは有機溶媒に対する溶解性が必ずしも十分でないのに対し、本発明の芳香族ポリアミドは各種の有機溶媒に可溶であり、成形が容易で、しかも優れた耐熱性、機械的特性を有するので、工業材料としての価値が大きい。また環化反応により容易に対応するポリベンズオキサゾールとすることができ、

特許出願人 セントラル硝子株式会社

代理人 弁理士 坂 本 栄 一



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成5年(1993)7月20日

【公開番号】特開昭63-318

【公開日】昭和63年(1988)1月5日

【年通号数】公開特許公報63-4

【出願番号】特願昭61-142871

【国際特許分類第5版】

C08G 69/32 NST A 9286-4J

69/42 NSN B 9286-4J

手 続 補 正 書

平成4年4月10日

特 許 庁 長 官 殿

1. 事件の表示

特願昭61-142871号

2. 発明の名称

芳香族ポリアミドおよびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 山口県宇部市大字神宇部5253番地

名称 (220) セントラル硝子株式会社

代表者 和田 角 平

4. 代理人

住所 東京都杉並区堀ノ内一丁目8番3-607号

郵便番号 166 電話 (03)3311-0665

氏名 (7098) 弁護士 坂 本 栄 一

5. 補正命令の日付 自発補正

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象

(1) 明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容

(1) 明細書の第9頁第2～4行目および同頁第11～13行目の「2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン」を「2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン」に補正する。

(2) 明細書の第10頁第2行目の「ジメチルアセトアミド」を「ジメチルアセトアミド」に補正する。

(3) 明細書の第12頁第4～5行目の「ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン」を「2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン」に補正する。

(4) 明細書の第13頁第4行目の「生成物は固有粘度は硫酸中、」を「生成物の固有粘度は硫酸中、」に補正する。

(5) 明細書の第15頁第4～5行目の「有機溶媒に

対する溶解性が」を「有機溶媒に対する溶解性が」に補正する。